

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/090483 A1

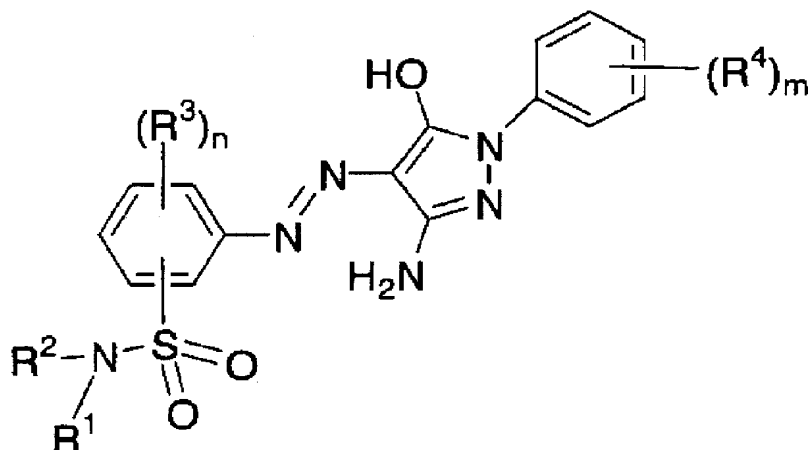
- (51) 国際特許分類: C09B 29/48
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/016014
 (22) 国際出願日: 2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願2004-076924 2004 年 3 月 17 日 (17.03.2004) JP
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士写真フイルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.)
 [JP/JP]; 〒2500123 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 Kanagawa (JP).
 (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 荒木 勝己

- (ARAKI, Katsumi) [JP/JP]; 〒4210302 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
 (74) 代理人: 中島 淳, 外 (NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: AZO COMPOUND

(54) 発明の名称: アゾ化合物



(I)

(57) Abstract: An azo compound represented by the following general formula (I). [Chemical formula 1] In the formula, R¹ and R² each independently represents hydrogen, C₁₋₂₁ alkyl, C₂₋₂₁ alkenyl, C₆₋₂₁ aryl, or C₇₋₂₁ aralkyl, provided that R¹ and R² may form a heterocycle in cooperation with the nitrogen atom bonded to these; R³ represents halogeno, trihalomethyl, C₁₋₂₁ alkoxy, nitro, or amino; R⁴ represents halogeno or -SO₃M; M represents the cation of a metal atom or a cation derived from a nitrogenous compound; m is an integer of 0 to 5; and n is an integer of 0 to 4.

(57) 要約: 本発明は、下記一般式 (I) で表されるアゾ化合物を提供する。【化 1】 式中、R¹及びR²は、各々独立に、水素原子、炭素数 1～21 のアルキル基、炭素数 2～21 のアルケニル基、炭素数 6～21 のアリール基、または炭素数 7～21 のアラルキル基を表し; ここで、R¹及びR²はこれらと結合している窒素原子と共に複素環を形成していてもよく; R³は、ハロゲン原子、トリハロメチル基、炭素数 1～21 のアルコキシ基、ニトロ基、またはアミノ基を表し; R⁴は、ハロゲン原子、または-SO₃M基を表し; Mは金属原子のカチオン、または含窒素化合物からなるカチオンを表し; mは0～5の整数を表し; かつ、nは0～4の整数を表す。



(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

アゾ化合物

技術分野

[0001] 本発明は、新規なアゾ色素化合物に関する。

背景技術

[0002] 色素の分野では、耐光性及び耐熱性の両方において高い堅牢性を有する化合物の開発が従来から望まれており、鋭意検討がなされてきた。特に、溶剤あるいは水に可溶性の染料の分野においては、耐光性及び耐熱性の両方が良好な化合物の開発が従来から望まれていた。

[0003] 耐光性及び耐熱性の両方が良好な染料については、フタロシアニン系化合物、アゾ系染料のCr錯体等が知られている。しかし、フタロシアニン系化合物は、波長400〜500nmの可視光の吸収に不適なため、YellowやMagenta用染料としては有用でない。さらにフタロシアニン系化合物はその分子会合性によって高い耐光性を示すものであるため、水又は溶剤中での溶解状態では染料が析出する等の保存安定性の問題を有している。

[0004] また、アゾ系染料のCr錯体は、Cr原子を含有しているため、人体、生物及び環境に対して有害であることが従来から指摘され、この改良が強く望まれていた。一方、アゾ系染料は高い色価を有し、多様な吸収波長を示し得る有用な染料であるが、非金属錯体型では高い耐光性、耐熱性を同時に満足するものはこれまで見出されていなかった。

[0005] その中で、比較的耐光性のよいアゾ系染料としては、カップリング成分として γ 酸を有する化合物(例えばAcid Red 57等)や、ピラズロンを有する化合物(Acid Yellow 29等)が以前から知られているが、耐熱性をも同時に満足し得る化合物は今まで知られていなかった(例えば、特許文献1〜4参照)。

[0006] また更に、使用条件によっては、これら染料の耐熱性や耐光性の低下が顕著となるという問題もあった。例えば、染着する繊維の種類や、他の色素化合物、光重合開始剤、重合性化合物、酸化剤／還元剤等と共存する場合、オゾンが発生する環境下に

ある場合、一重項酸素が発生する環境下にある場合などでは、耐熱性及び耐光性の一方あるいはその双方が低下してしまう問題があった。

さらに、高い耐光性あるいは耐熱性を示す染料は水や溶剤に対する溶解性が低下する 경우가多く、産業利用上問題を生じることが多かった。

特許文献1:ポーランド国特許発明第101484号明細書

特許文献2:西独国特許第2714204号明細書

特許文献3:仏国特許発明第2303839号明細書

特許文献4:特開昭58-152240号公報

発明の開示

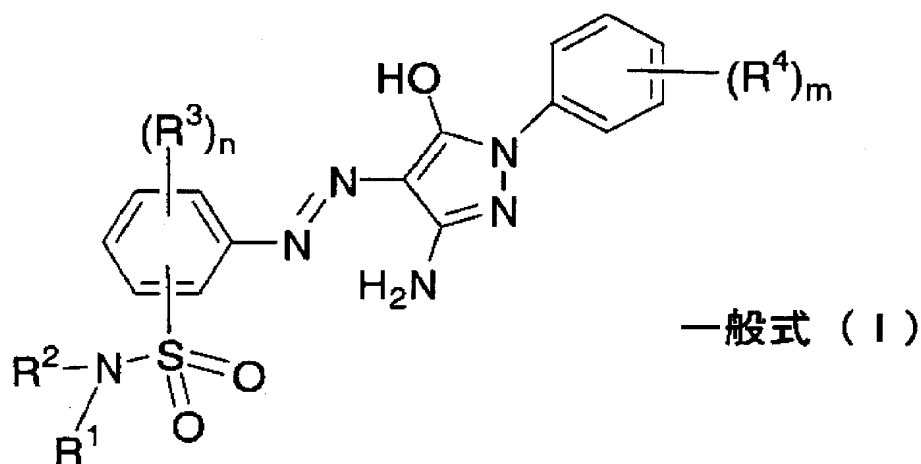
発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記の諸問題に鑑みなされたものであり、耐熱性及び耐光性に優れ、かつ水や有機溶剤への溶解性に優れたアゾ化合物を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] すなわち、本発明は、下記一般式(I)で表されるアゾ化合物を提供する。

[化1]



[0009] 前記一般式(I)において、R¹及びR²は、各々独立に、水素原子、炭素数1〜21のアルキル基、炭素数2〜21のアルケニル基、炭素数6〜21のアリール基、炭素数7〜21のアラルキル基を表し、R¹及びR²はこれらと結合している窒素原子と共に複素

環を形成していてもよい。 R^3 は、ハロゲン原子、トリハロメチル基、炭素数1～21のアルコキシ基、ニトロ基、アミノ基を表す。 R^4 は、ハロゲン原子、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基を表し、Mは金属原子のカチオン、含窒素化合物からなるカチオンを表す。mは0～5の整数を表し、nは0～4の整数を表す。

発明の効果

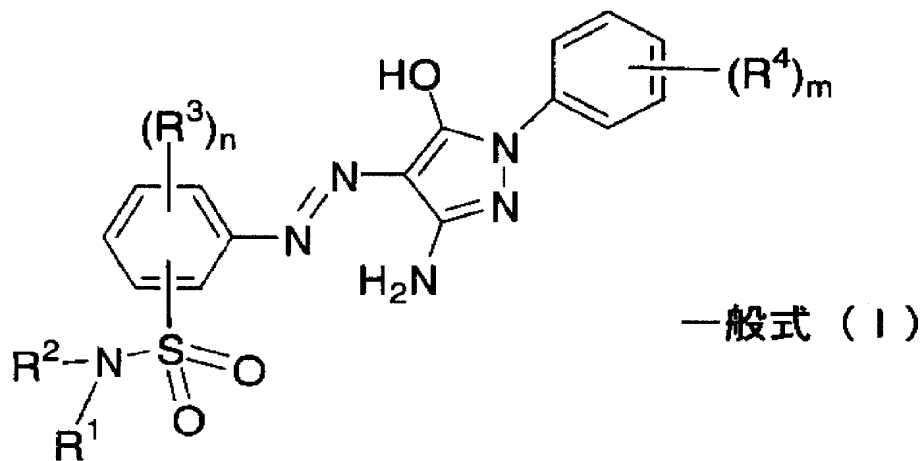
[0010] 本発明によれば、耐熱性及び耐光性に優れ、かつ水や有機溶剤への溶解性に優れたアゾ化合物を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明のアゾ化合物について詳述する。

本発明のアゾ化合物は、下記一般式(I)で表される色素化合物であり、従来のアゾ化合物にはない、高い耐光性と高い耐熱性を同時に満足し、かつ必要な場合には水又は有機溶剤に自由に溶解することが可能な新規な色素化合物である。

[0012] [化2]



[0013] 前記一般式(I)中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、炭素数1～21のアルキル基、炭素数2～21のアルケニル基、炭素数6～21のアリール基、炭素数7～21のアラルキル基を表す。

[0014] 前記 R^1 又は R^2 で表される炭素数1～21のアルキル基は、無置換でもよいし置換基を有していてもよく、炭素数1～15のアルキル基が好ましく、炭素数1～10のアルキ

ル基がより好ましい。

前記 R^1 又は R^2 で表される炭素数1〜21のアルキル基としては、直鎖、分岐、又は環状のアルキル基のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-エイコサニル基、*i*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、1-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、2-メチルブチル基、*i*-アミル基、ネオペンチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、*t*-アミル基、1, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、

[0015] 2-エチルブチル基、2-エチル-2-メチルプロピル基、直鎖又は分岐のヘプチル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、1, 5-ジメチルヘキシル基、*t*-オクチル基、分岐したノニル基、分岐したデシル基、分岐したウンデシル基、分岐したドデシル基、分岐したトリデシル基、分岐したテトラデシル基、分岐したペンタデシル基、分岐したヘキサデシル基、分岐したヘプタデシル基、分岐したオクタデシル基、直鎖又は分岐のノナデシル基、直鎖又は分岐のエイコサニル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘキシルプロピル基、シクロドデシル基、ノルボルニル基、ボルニル基、シス-ミルタニル基、イソピノカンフェニル基、ノルアダマンチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、1-(1-アダマンチル)エチル基、3, 5-ジメチルアダマンチル基、キヌクリジニル基、シクロペンチルエチル基、ビスクロオクチル基、等が好適に挙げられる。

[0016] 上記の中でも、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-アミル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*i*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、1-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、2-メチルブチル基、*i*-アミル基、ネオペンチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、*t*-アミル基、1, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、2

ーエチルブチル基、2-エチル-2-メチルプロピル基、直鎖又は分岐のヘプチル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、1, 5-ジメチルヘキシル基、t-オクチル基、分岐したノニル基、分岐したデシル基、分岐したウンデシル基、分岐したドデシル基、分岐したトリデシル基、分岐したテトラデシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘキシルプロピル基、シクロドデシル基、ノルボルニル基、ボルニル基、シス-ミルタニル基、イソピノカンフェニル基、ノルアダマンチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、1-(1-アダマンチル)エチル基、3, 5-ジメチルアダマンチル基、キヌクリジニル基、シクロペンチルエチル基、ビスクロオクチル基がより好ましく、

[0017] 更には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-アミル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、i-プロピル基、sec-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、1-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、2-メチルブチル基、i-アミル基、ネオペンチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、t-アミル基、1, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、2-エチル-2-メチルプロピル基、直鎖又は分岐のヘプチル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、1, 5-ジメチルヘキシル基、t-オクチル基、分岐したノニル基、分岐したデシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘキシルプロピル基、シクロドデシル基、ノルボルニル基、ボルニル基、ノルアダマンチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、1-(1-アダマンチル)エチル基、3, 5-ジメチルアダマンチル基、シクロペンチルエチル基、ビスクロオクチル基が特に好ましい。

[0018] 更に上記の基のうち、耐熱性向上の観点からは、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-アミル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、及びi-プロピル基、sec-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、1-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、2-メチルブチル基、i-アミル基、ネオペンチル

基、1, 2-ジメチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、*t*-アミル基、1, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、2-エチル-2-メチルプロピル基、分岐したヘプチル基、1-メチルヘプチル基、1, 5-ジメチルヘキシル基、*t*-オクチル基、分岐したノニル基、分岐したデシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘキシルプロピル基、シクロドデシル基、ノルボルニル基、ボルニル基、ノルアダマンチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、1-(1-アダマンチル)エチル基、3, 5-ジメチルアダマンチル基、シクロペンチルエチル基、ビスクロオクチル基等の分岐したアルキル基や環状のアルキル基、が特に好ましい。

[0019] 上記に例示されるアルキル基において、特にフッ素で置換されたアルキル基も好適であり、該フッ素置換のアルキル基として、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、トリデカフルオロヘキシル基、ペンタデカフルオロヘプチル基、ヘプタデカフルオロオクチル基、トリデカフルオロオクチル基、ノナデカフルオロノニル基、ヘプタデカフルオロデシル基、パーフルオロデシル基が好適であり、この中でも、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、トリデカフルオロヘキシル基、ペンタデカフルオロヘプチル基がより好ましく、更にトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、トリデカフルオロヘキシル基が特に好ましい。

[0020] 前記 R^1 又は R^2 で表される炭素数2〜21のアルケニル基は、無置換でもよいし置換基を有していてもよく、炭素数2〜15のアルケニル基が好ましく、炭素数2〜10のアルケニル基がより好ましい。

前記 R^1 又は R^2 で表される炭素数2〜21のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、イソプロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-プロペニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1, 1-ジメチル-3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-エチル-1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、2, 6-ジメチル-5-ヘプテニル基、9-デセ

ニル基、1-シクロペンテニル基、2-シクロペンテニルメチル基、シクロヘキセニル基、1-メチル-2-シクロヘキセニル基、1, 4-ジヒドロ-2-メチルフェニル基、オクテニル基、シトロネリル基、オレイル基、ゲラニル基、ファーネシル基、2-(1-シクロヘキセニル)エチル基、等が好適に挙げられる。

[0021] 上記の中でも、ビニル基、イソプロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-プロペニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1, 1-ジメチル-3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-エチル-1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、1-シクロペンテニル基、2-シクロペンテニルメチル基、シクロヘキセニル基、1-メチル-2-シクロヘキセニル基、1, 4-ジヒドロ-2-メチルフェニル基がより好ましく、更にはビニル基、イソプロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-プロペニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1, 1-ジメチル-3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-エチル-1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、1-シクロペンテニル基、2-シクロペンテニルメチル基、シクロヘキセニル基、1-メチル-2-シクロヘキセニル基、1, 4-ジヒドロ-2-メチルフェニル基が特に好ましい。

[0022] 前記 R^1 又は R^2 で表される炭素数6〜21のアリール基は、無置換でもよいし置換基を有していてもよく、炭素数6〜15のアリール基が好ましく、炭素数6〜10のアリール基がより好ましい。

前記 R^1 又は R^2 で表される炭素数6〜21のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、アントラセニル基、アンスラキノニル基、ピレニル基、等が好適に挙げられ、この中でも、フェニル基、ナフチル基、ビフェニレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、アントラセニル基がより好ましく、更にはフェニル基、ナフチル基、ビフェニレニル基、フルオレニル基が特に好ましい。

[0023] 前記 R^1 又は R^2 で表される炭素数7〜21のアラルキル基は、無置換でもよいし置換基を有していてもよく、炭素数7〜15のアラルキル基が好ましく、炭素数7〜10のアラルキル基がより好ましい。

前記R¹又はR²で表される炭素数7〜21のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、ジフェニルメチル基、1, 2-ジフェニルエチル基、フェニル-シクロペンチルメチル基、 α -メチルベンジル基、フェニルエチル基、 α -メチル-フェニルエチル基、 β -メチル-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、3, 3-ジフェニルプロピル基、4-フェニルブチル基、ナフチルメチル基、スチリル基、シンナミル基、フルオレニル基、1-ベンゾシクロブテニル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフチル基、インダニル基、ピペロニル基、ピレンメチル基、等が好適に挙げられる。

[0024] 上記の中でも、ベンジル基、フェニル-シクロペンチルメチル基、 α -メチルベンジル基、フェニルエチル基、 α -メチル-フェニルエチル基、 β -メチル-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、4-フェニルブチル基、スチリル基、シンナミル基、フルオレニル基、1-ベンゾシクロブテニル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフチル基がより好ましく、更にはベンジル基、 α -メチルベンジル基、フェニルエチル基、 α -メチル-フェニルエチル基、 β -メチル-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、スチリル基、シンナミル基、フルオレニル基、1-ベンゾシクロブテニル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフチル基が特に好ましい。

[0025] R¹、R²で表される基は、エーテル基を含んでいてもよく、テトラヒドロフルフリル基、2, 5-ジヒドロ-2, 5-ジメトキシフルフリル基なども好ましい。

[0026] 前記R¹及びR²は、これらと結合している窒素原子と共に複素環を形成していてもよく、かかる場合の複素環の例としては、2-メチルアジリジン環、アゼチジン環、ピロリジン環、3-ピロリン環、ピペリジン環、1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジン環、ヘキサメチレンイミン環、ピペラジン環、1, 3, 3-トリメチル-6-アザビシクロ[3. 2. 1]オクタン環、デカヒドロキノリン環、オキサゾリジン環、モルホリン環、チアゾリジン環、チオモルホリン環、インドリン環、イソインドリン環、1, 2, 3, 4-テトラヒドロカルバゾール環、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン環、1, 2, 3, 4-テトラヒドロイソキノリン環、イミノジベンジル環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、フェナジン環、等が好ましい。

[0027] 上記の中でも、ピロリジン環、3-ピロリン環、ピペリジン環、1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジン環、ヘキサメチレンイミン環、ピペラジン環、デカヒドロキノリン環、オキサゾリジン環、モルホリン環、チアゾリジン環、チオモルホリン環がより好ましく、更にピロリジン

環、3-ピロリン環、ピペリジン環、1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジン環、ピペラジン環、デカヒドロキノリン環、オキサゾリジン環、モルホリン環、チアゾリジン環、チオモルホリン環が特に好ましい。

[0028] R^1 、 R^2 で表される基、並びに R^1 及び R^2 と窒素原子とで形成される複素環が置換基を有する場合の該置換基としては、アシル基、アシルアミノ基、アシルアミノカルボニルアミノ基、アラルキルアミノカルボニルアミノ基、アリールアミノカルボニルアミノ基、メタクリロイルアミノカルボニルアミノ基、トリフルオロメチル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基、ヒドロキシ基、ニトロ基、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ビニル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ビニルオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、フェニル基が好ましい。

[0029] 上記の中でも、アシル基(特にアセチル基)、アシルアミノ基、トリフルオロメチル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ビニル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ビニルオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、フェニル基がより好ましく、更にはアシル基(特にアセチル基)、アシルアミノ基、トリフルオロメチル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、ビニル基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ビニルオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、フェニル基が特に好ましい。

また、これらの置換基は上記同様の置換基でさらに置換されていてもよい。

[0030] また特に、置換基がヒドロキシ基、アミノ基等の活性水素を有する基である場合は、

各種酸クロライド、酸無水物、ハロゲン化物又は各種イソシアネートと反応させて、アセチル基、アシル基、(メタ)アクリロイル基、アルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基(例えば、ブチルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基等)、アルキル基、アラルキル基等の基で置換されていてもよい。

[0031] 前記 R^1 、 R^2 で表されるアルキル基、アルケニル基、アリール基及びアラルキル基、並びに R^1 及び R^2 と窒素原子とで形成される複素環は、さらに前記 R^1 又は R^2 で表される各基で置換されていてもよい。

[0032] 色価の観点では、 R^1 、 R^2 で表される基の式量は、 R^1 及び R^2 の合計で500以下が好ましく、400以下がより好ましく、300以下が特に好ましい。

[0033] 前記置換基の数としては、0〜4が好ましく、0〜3がより好ましく、0〜2が特に好ましい。

[0034] 前記 R^3 は、ハロゲン原子、トリハロメチル基、炭素数1〜21のアルコキシ基、ニトロ基、無置換でも置換基を有していてもよいアミノ基を表す。 R^3 の中でも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、トリフルオロメチル基、炭素数1〜15のアルコキシ基、ニトロ基、無置換でも置換基を有していてもよいアミノ基が好ましく、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基、炭素数1〜10のアルコキシ基、ニトロ基、無置換でも置換基を有していてもよいアミノ基がより好ましく、塩素原子、トリフルオロメチル基、炭素数1〜7のアルコキシ基、ニトロ基、無置換でも置換基を有していてもよいアミノ基が特に好ましい。

[0035] R^3 で表されるアルコキシ基の好ましい例としては、既述の R^1 又は R^2 で表されるアルキル基の好ましい例として挙げたアルキル基をアルキル部位とするアルキルオキシ基が挙げられる。

R^3 で表されるアミノ基が置換基を有する場合の置換基の例としては、既述の R^1 又は R^2 で表される基の置換基として列挙した基が挙げられる。

[0036] 前記 n は、0〜4の整数を表し、 $n=0$ のときは $-\text{SO}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ 基以外に置換基は有しない。 n としては0〜3の整数が好ましく、0〜2の整数がより好ましく、0〜1の整数が特に好ましい。

[0037] 前記 R^4 は、ハロゲン原子、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基を表す。 R^4 の中でも、フッ素原子、塩素原子、

臭素原子、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基が好ましく、フッ素原子、塩素原子、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基がより好ましく、塩素原子、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基が特に好ましい。

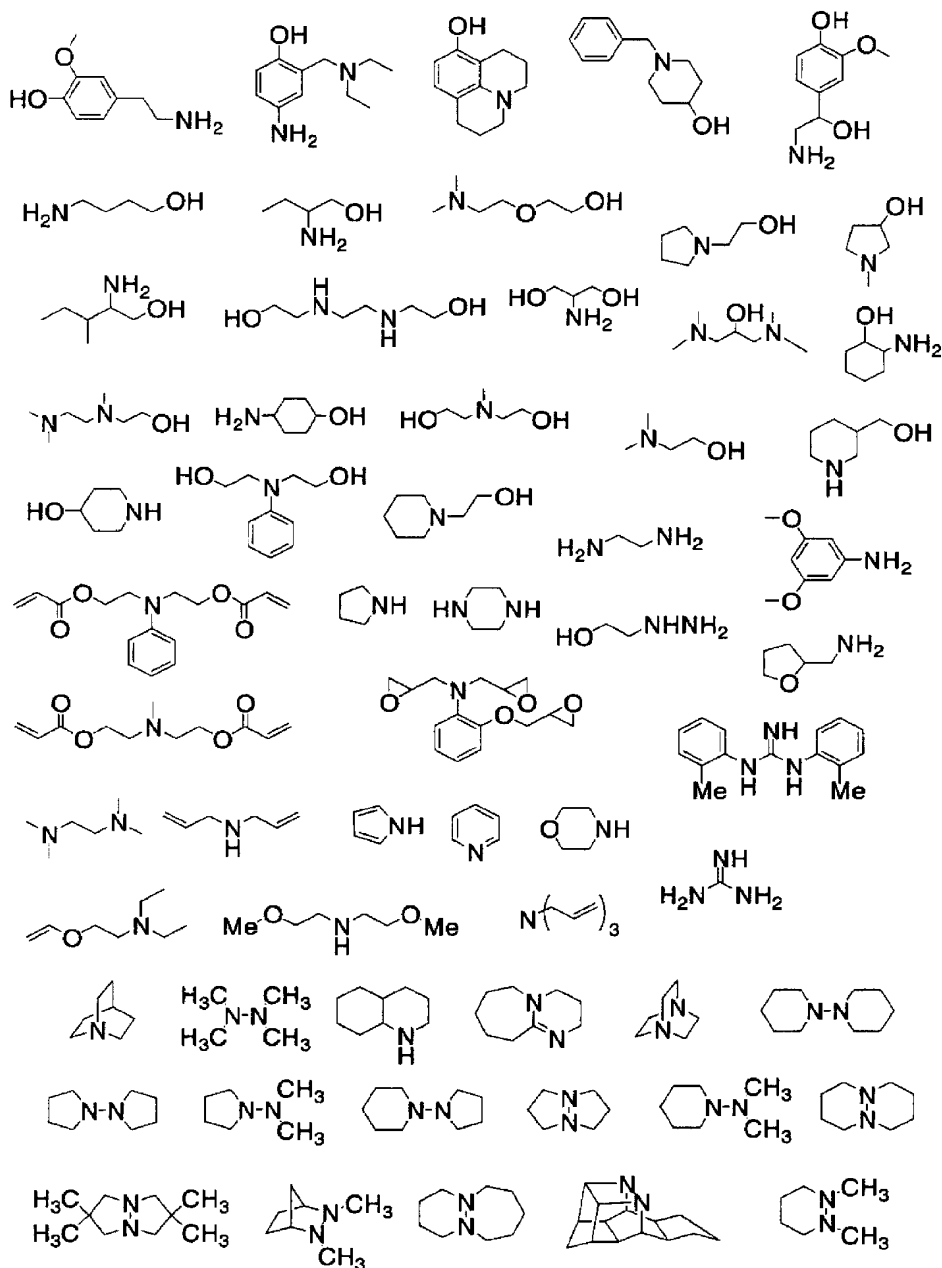
[0038] 前記Mは、金属原子のカチオン、含窒素化合物からなるカチオンを表す。Mの中でも、Li、Na、K、Rb、Cs、Ag、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Al、Ni、Cu、Co、もしくはFeのカチオン、又は含窒素化合物からなるカチオンが好ましく、Na、K、Rb、Cs、Ag、Mg、Ca、Ba、Zn、Al、Cu、もしくはFeのカチオン、又は含窒素化合物からなるカチオンがより好ましく、Na、K、Mg、Ca、Ba、Zn、Al、Cu、もしくはFeのカチオン、又は含窒素化合物からなるカチオンが特に好ましい。

[0039] 前記mは、0～5の整数を表し、n=0のときはフェニル基は無置換である。mとしては0～4の整数が好ましく、0～3の整数が特に好ましい。

[0040] 前記Mで表される含窒素化合物からなるカチオンは、有機溶剤や水に対する溶解性、塩形成性、染料の吸光度・色価、着色剤としての耐熱性及び耐光性等の全てを考慮して選択される。吸光度・色価の観点のみで選択する場合には、前記含窒素化合物はできるだけ分子量の低いものが好ましく、中でも分子量300以下のものが好ましく、分子量280以下のものがより好ましく、分子量250以下のものが特に好ましい。

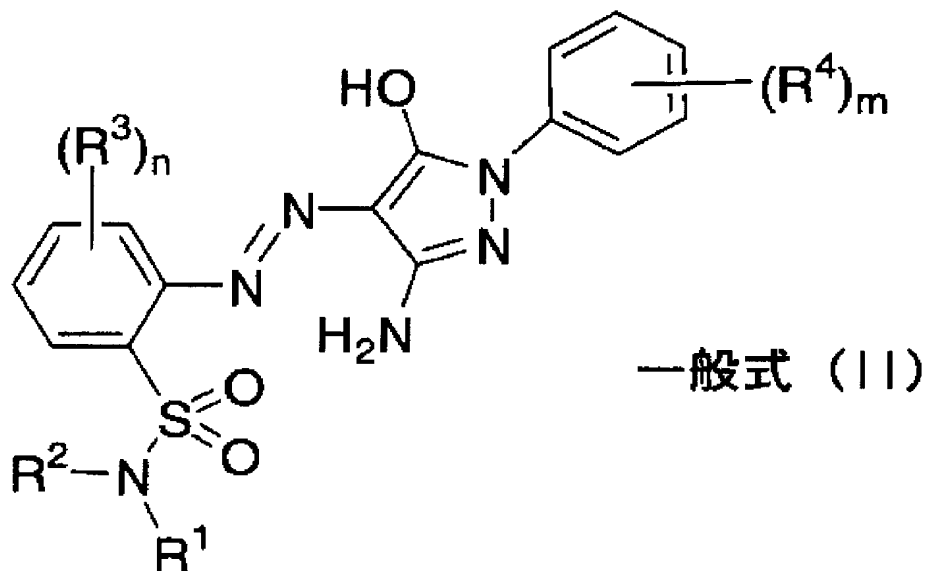
[0041] 以下、「含窒素化合物からなるカチオン」をなす含窒素化合物の具体例を挙げる。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。ここでのカチオンは、下記含窒素化合物がプロトネーションされ、カチオンの状態となったものをさす。

[0042] [化3]

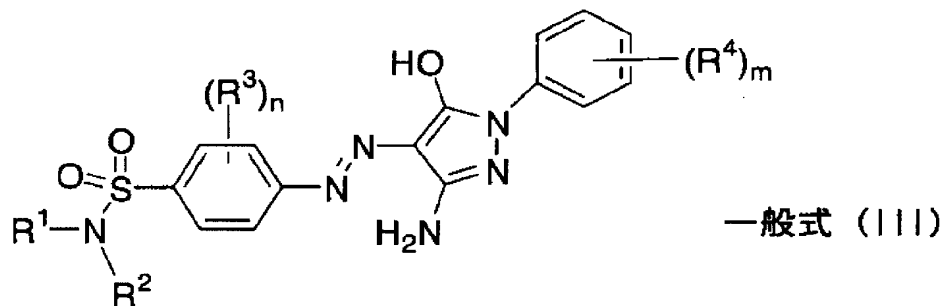


[0043] 前記一般式(I)で表されるアゾ化合物のうち、耐光性、耐熱性、水又は有機溶剤に対する溶解性、モル吸光係数、合成の容易さ等の観点から、下記一般式(II)、(III)、又は(IV)で表される構造のアゾ化合物が好ましい。

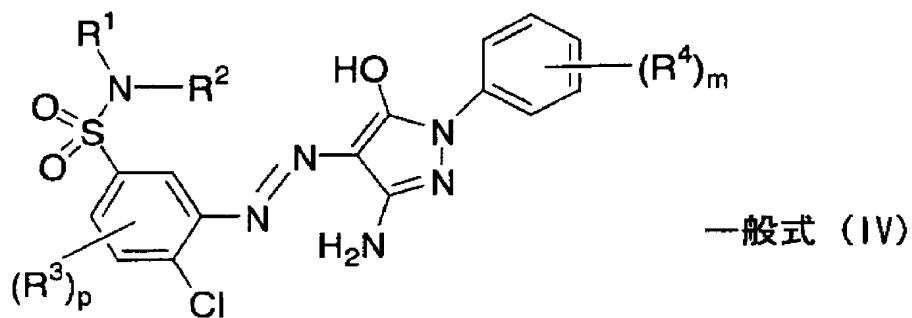
[0044] [化4]



[0045] [化5]



[0046] [化6]

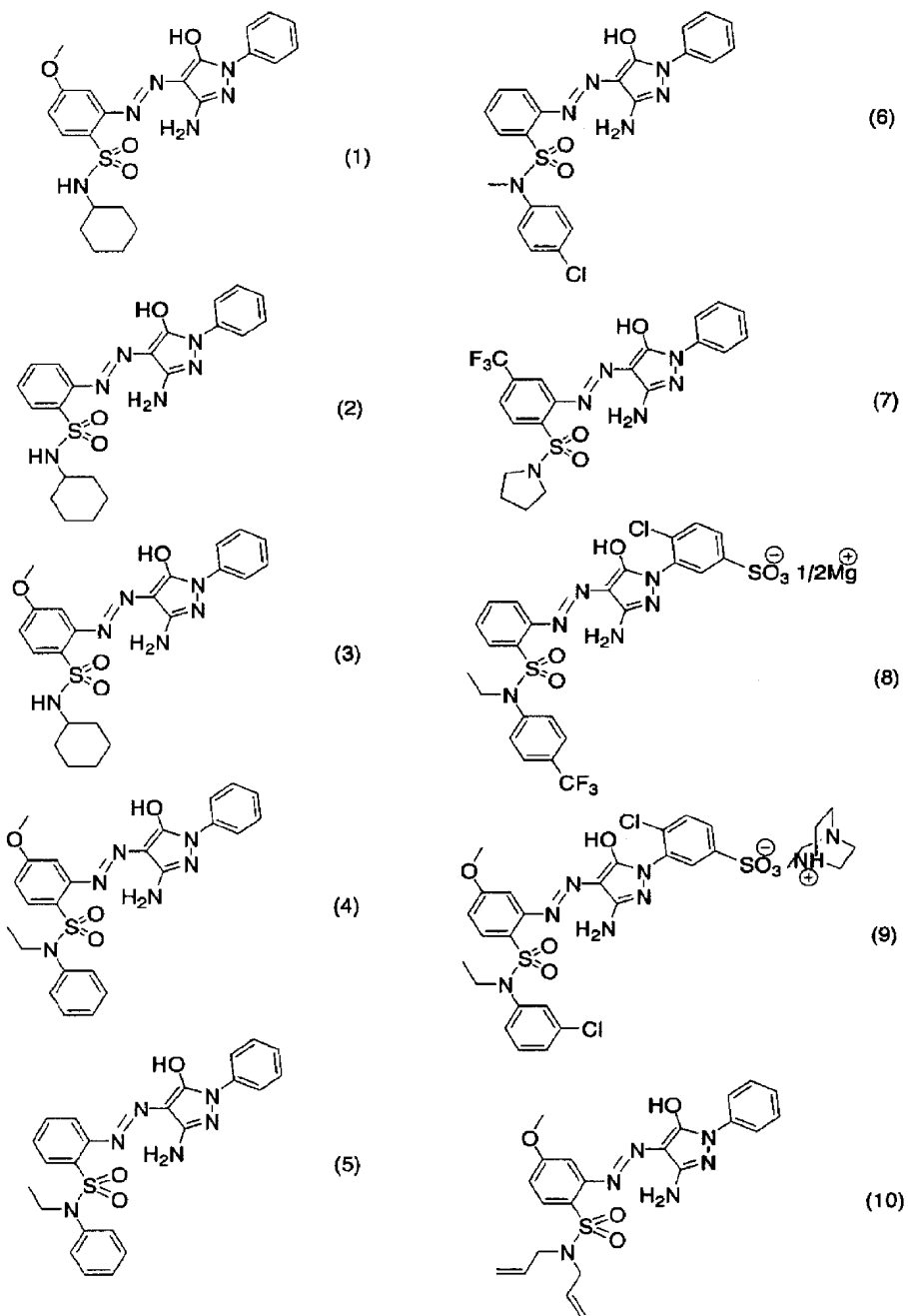


[0047] 前記一般式(II)、(III)、及び(IV)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び m は、既述の一般式(I)における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び m と各々同義であり、それらの好ましい態様も同様であ

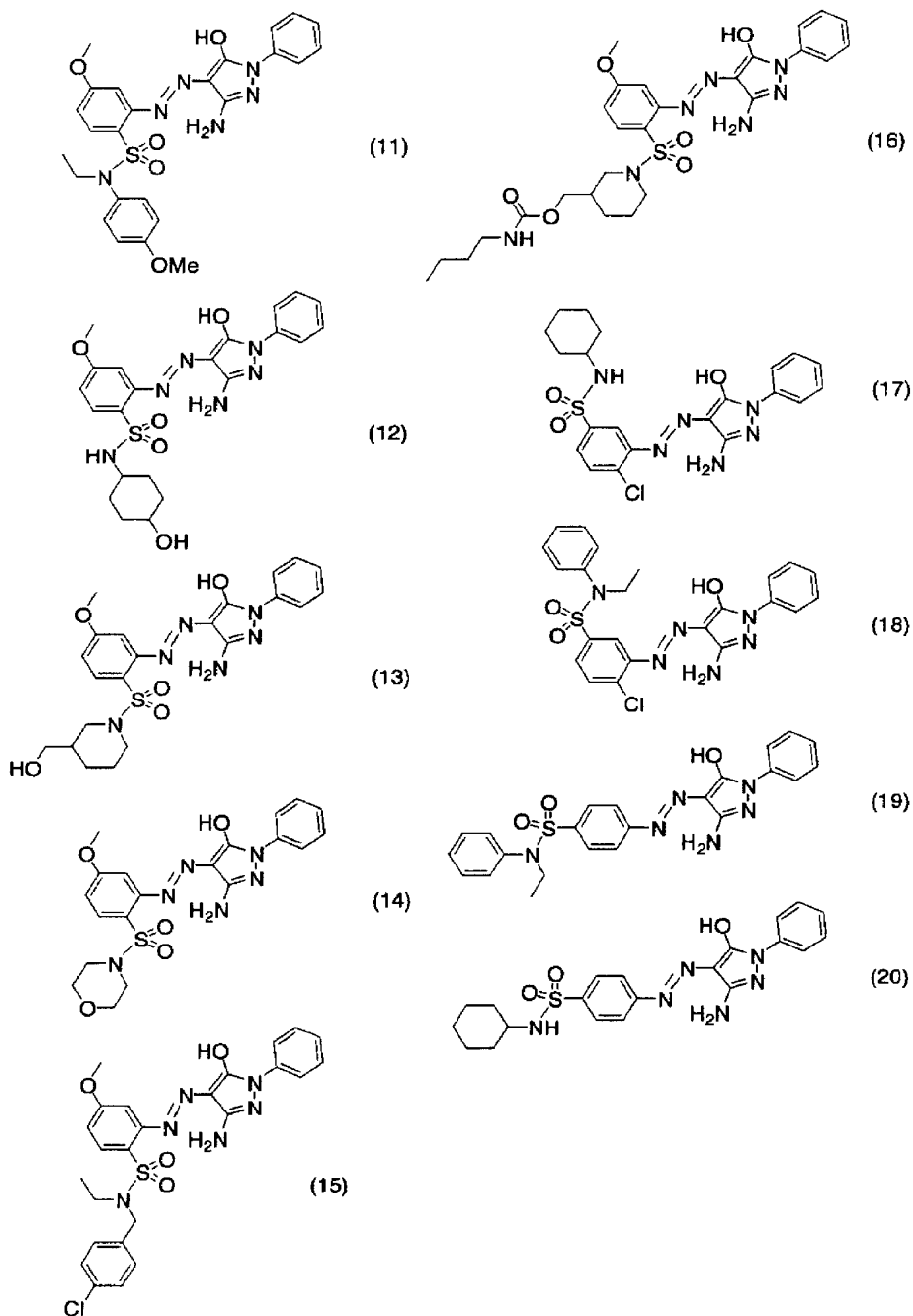
る。また、一般式(II)及び(III)中の n は、既述の一般式(I)における n と同義であり、その好ましい範囲も同様である。前記一般式(IV)中の p は、0～3の整数を表し、中でも0～2の整数がより好ましく、0～1の整数が特に好ましい。

[0048] 以下、前記一般式(I)で表されるアゾ化合物の具体例(例示化合物(1)～(20))を挙げる。ただし、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

[0049] [化7]



[0050] [化8]



[0051] 前記一般式(I)で表されるアゾ化合物は、一般には例えば、所望の化合物で置換されたニトロベンゼン誘導体を還元した後にジアゾ化し、これに3-アミノ-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オンを加える等の方法により合成することができ、上記の所望の

化合物や3-アミノ-1-フェニル-2-ピラズリン-5-オンの置換基などを適宜変えることで一般式(I)に含まれる種々の化合物を同様に合成することが可能である。

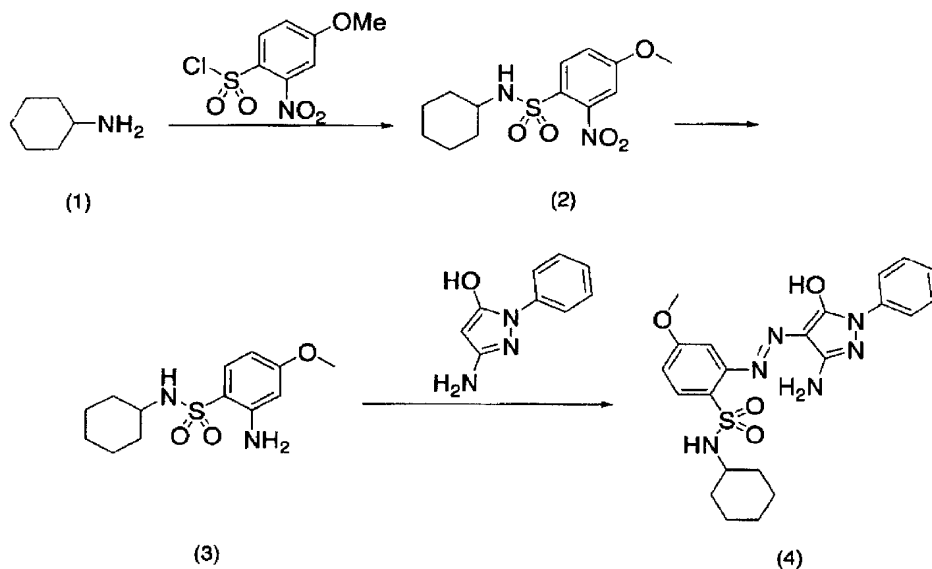
[0052] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

[0053] 例示化合物(1)の合成

下記スキームに従って本発明のアゾ化合物の合成を行なった。なお、下記の各反応段階に示す化合物(1)～(4)は後述の化合物(1)～(4)に該当する。

[化9]



[0054] シクロヘキシルアミン[上記の化合物(1)]11.28g、4-メトキシ-2-ニトロベンゼンスルホニルクロライド27g、オルトジクロロベンゼン54ml、及び蒸留水4.3mlを混合し、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後50℃に加温した後、炭酸ナトリウム5.69gの水溶液を加え、更に70℃で1時間攪拌した。そして、反応混合物を水にあけ、酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル相を4%硫酸水溶液で洗浄した。その後、酢酸エチル相に硫酸マグネシウム及び活性炭を加えて乾燥及び脱色を行ない、セライト濾過した。酢酸エチル相を濃縮し、上記の化合物(2)を得た(化合物(2)はそのまま次の反

応に使用した)。

[0055] 次に、還元鉄35g、酢酸25g、及び水75gを混合して80℃で攪拌し、これに上記より得た化合物(2)を徐々に添加し、80℃で2時間攪拌した。次いで、エタノール26mlを追加して2.5時間還流して攪拌した。反応混合物を室温まで冷却し、これに更に炭酸ナトリウム32.5gを加えた後、酢酸エチル200mlとセライトと活性炭とを加え、セライト濾過した。そして、有機相を水蒸気蒸留して上記の化合物(3)24.78gを得た(オーバーオール収率80%)。

[0056] 次に、化合物(3)5.69g、テトラエチルアンモニウムクロライド0.09g、酢酸100ml、36%塩酸7.3ml、及び蒸留水11mlを混合し、0℃に冷却した。これに亜硝酸ナトリウム水溶液(NaNO_2 :1.4g、水:10g)を内温5℃以下を維持して滴下し、滴下後5〜10℃を維持して3時間攪拌した(ジアゾ溶液)。

[0057] このジアゾ溶液を、別途調製した3-アミノ-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オンのスラリー液(3-アミノ-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン3.71g、水40g、及び36%塩酸2.14g)に0℃下で30分かけて滴下した。次いで、40%酢酸ナトリウム水溶液38mlを1時間かけて滴下した後、10%炭酸ナトリウム水溶液50mlを滴下し、一夜攪拌した。続いて、50%NaOH水溶液100mlを滴下し、65℃に加温して1時間攪拌した後、室温まで冷却した。得られた混合物を濾過し、アルカリ性の食塩水で洗浄して、目的とする本発明のアゾ化合物である上記の化合物(4)[既述の例示化合物(1)]6.80gを得た(収率75%)。

[0058] 上記より得られたアゾ化合物について、NMRによる構造確認を行なったところ、 ^1H -NMR(300MHz、溶媒:ジメチル- d_6 スルホキシド、標準物質:テトラメチルシラン)
 δ 7.95ppm(2H, d)、7.80(2H, m)、7.62(1H, s)、7.43(2H, t)、7.15(1H, t)、6.85(1H, d)、6.65(2H, s)、3.95(3H, s)、3.10(1H, m)、1.60(4H, m)、1.43(1H, m)、1.25〜0.85(6H, m)、であった。

[0059] また、アゾ化合物をメタノールに溶解して濃度約 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の溶液を調製し、分光光度計(商品名:UV-2500PC、島津製作所社製)を用いて極大吸収波長(λ_{max})及びモル吸光係数(ϵ)の測定、並びに波形から半値幅の測定を行なった結果、メタノール中での $\lambda_{\text{max}} = 384 \text{ nm}$ であり、 $\epsilon = 25800 [\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$ 、半値幅70.5

nmであった。

実施例 2

- [0060] 実施例1において、4-メトキシ-2-ニトロベンゼンスルホニルクロライドを2-ニトロベンゼンスルホニルクロライドに代えたこと以外、実施例1と同様に合成を行なって本発明のアゾ化合物〔既述の例示化合物(2)〕を得ると共に、同様にNMRによる構造確認、 λ_{\max} 、 ϵ 、半値幅の測定を行なった。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz、溶媒:ジメチル- d_6 スルホキシド、標準物質:テトラメチルシラン) δ 8.20ppm (1H, d)、7.95 (3H, m)、7.82 (1H, d)、7.67 (1H, t)、7.41 (2H, t)、7.30 (1H, t)、7.15 (1H, t)、6.60 (2H, br.s)、3.15 (1H, m)、1.70-0.90 (10H, m)。メタノール中での $\lambda_{\max} = 382.5\text{nm}$ 、 $\epsilon = 24200 [\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$ 、半値幅=70nm。

実施例 3

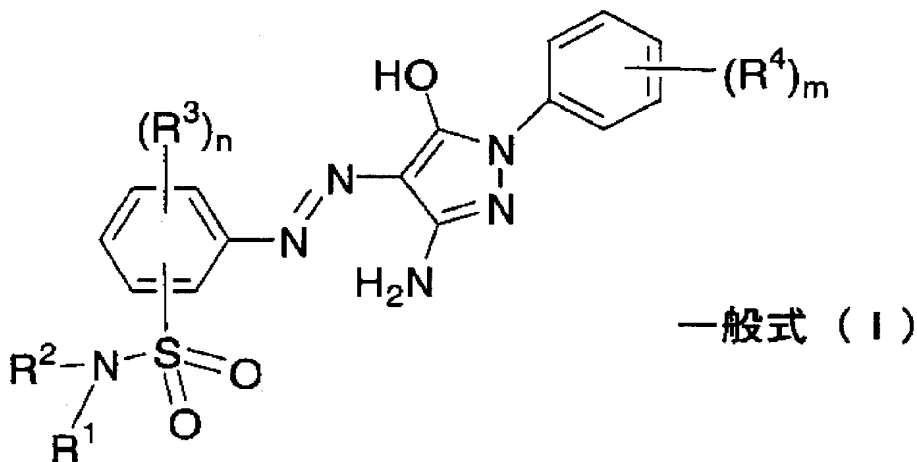
- [0061] 実施例1において、化合物(1)であるシクロヘキシルアミンをN-エチルアニリンに代え、4-メトキシ-2-ニトロベンゼンスルホニルクロライドを2-ニトロベンゼンスルホニルクロライドに代えたこと以外、実施例1と同様に合成を行なって本発明のアゾ化合物〔既述の例示化合物(5)〕を得ると共に、同様にNMRによる構造確認、 λ_{\max} 、 ϵ 、半値幅の測定を行なった。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz、溶媒:ジメチル- d_6 スルホキシド、標準物質:テトラメチルシラン) δ 8.19ppm (1H, d)、7.88 (2H, d)、7.75 (1H, t)、7.60 (1H, d)、7.43 (2H, t)、7.35-7.00 (7H, m)、6.48 (2H, br.s)、3.70 (2H, q)、0.95 (3H, t)。メタノール中での $\lambda_{\max} = 385\text{nm}$ 。

請求の範囲

[1] 下記一般式(I)で表されるアゾ化合物:

[化1]

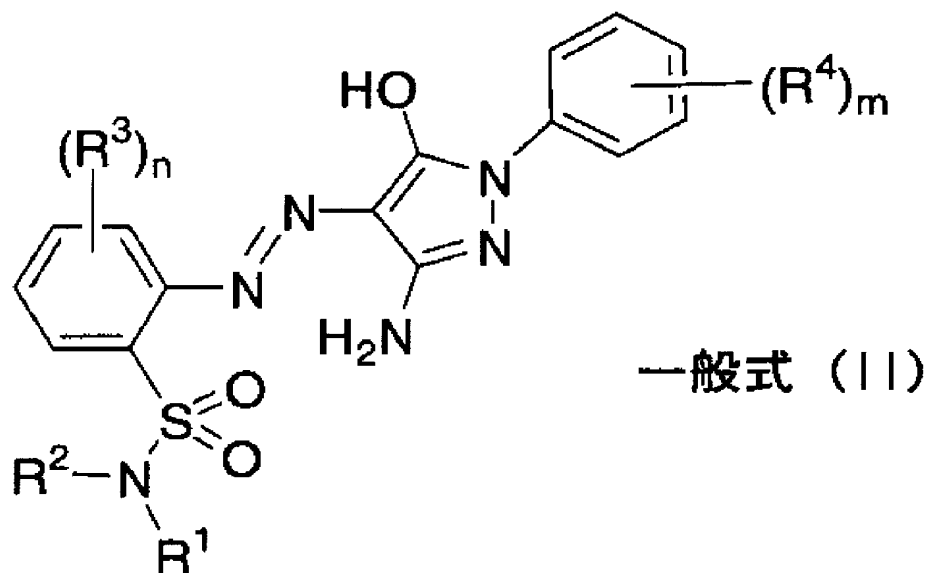


式中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、炭素数1〜21のアルキル基、炭素数2〜21のアルケニル基、炭素数6〜21のアリール基、または炭素数7〜21のアラルキル基を表し;ここで、 R^1 及び R^2 はこれらと結合している窒素原子と共に複素環を形成していてもよく; R^3 は、ハロゲン原子、トリハロメチル基、炭素数1〜21のアルコキシ基、ニトロ基、またはアミノ基を表し; R^4 は、ハロゲン原子、または $-SO_3M$ 基を表し; M は金属原子のカチオン、または含窒素化合物からなるカチオンを表し; m は0〜5の整数を表し;かつ、 n は0〜4の整数を表す。

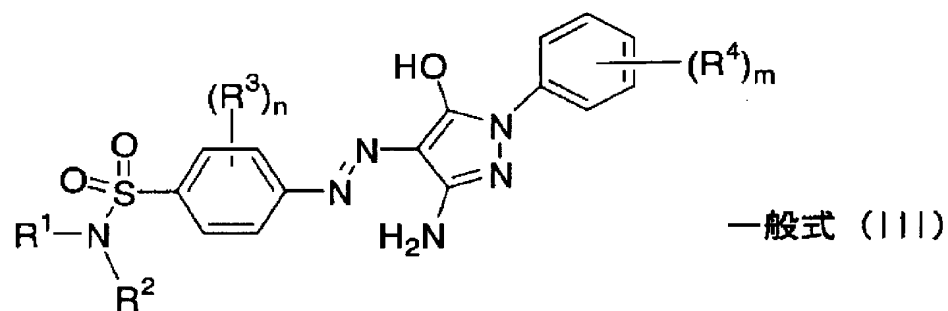
- [2] 前記一般式(I)において R^1 及び R^2 が炭素数1〜10のアルキル基を表すことを特徴とする、請求項1記載のアゾ化合物。
- [3] 前記一般式(I)において R^1 及び R^2 が炭素数6〜10のアリール基を表すことを特徴とする、請求項1記載のアゾ化合物。
- [4] 前記一般式(I)において R^1 及び R^2 が炭素数7〜10のアラルキル基を表すことを特徴とする、請求項1記載のアゾ化合物。
- [5] 前記一般式(I)において R^1 及び R^2 で表される基の式量が合計で500以下であることを特徴とする、請求項1記載のアゾ化合物。

- [6] 前記一般式(I)において R^3 が塩素原子、トリフルオロメチル基、炭素数1〜7のアルコキシ基、ニトロ基、または無置換でも置換基を有していてもよいアミノ基であることを特徴とする、請求項1記載のアゾ化合物。
- [7] 前記一般式(I)において n が0〜1の整数を表すことを特徴とする、請求項1記載のアゾ化合物。
- [8] 前記一般式(I)において R^4 が塩素原子または $-\text{SO}_3\text{M}$ 基を表すことを特徴とする、請求項1記載のアゾ化合物。
- [9] 前記一般式(I)において M がNa、K、Mg、Ca、Ba、Zn、Al、Cu、もしくはFeのカチオン、又は含窒素化合物からなるカチオンを表すことを特徴とする、請求項1記載のアゾ化合物。
- [10] 前記一般式(I)において m が0〜3の整数を表すことを特徴とする、請求項1記載のアゾ化合物。
- [11] 前記一般式(I)で表される前記アゾ化合物が、下記一般式(II)、(III)、又は(IV)で表される構造を有することを特徴とする、請求項1記載のアゾ化合物：

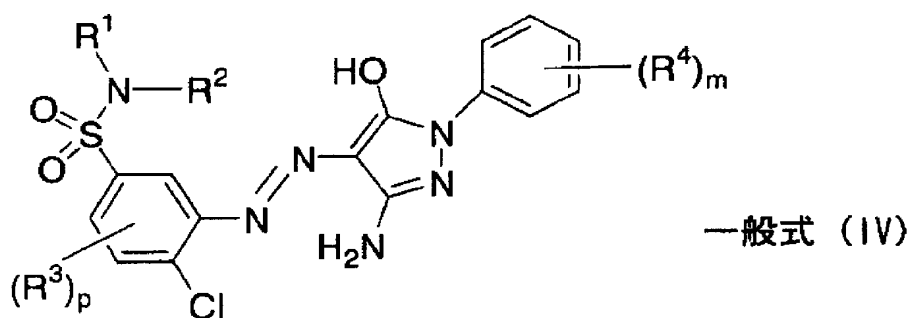
[化4]



[化5]



[化6]



式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び m は、前記一般式(I)における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び m と各々同義であり；一般式(II)及び(III)中の n は、前記一般式(I)における n と同義であり；一般式(IV)中の p は、0～3の整数を表す。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09B29/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09B29/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 138336 C2 (E.G.Farbenindustry AG.), 04 September, 1940 (04.09.40), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 36-12141 B (Yotsuto I Gaigi AG.), 31 July, 1961 (31.07.61), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 41-19195 B (Yotsuto I Gaigi AG.), 07 November, 1966 (07.11.66), Full text (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 January, 2005 (12.01.05)

Date of mailing of the international search report
01 February, 2005 (01.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C09B29/48

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C09B29/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA (STN)
REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 138336 C2 (イー、ゲー、フアルベンインズストリー、アクチエンゲゼルシャフト) 1940. 09. 04 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 36-12141 B (ヨツト、エル、ガイギー、アクチエンゲゼルシャフト) 1961. 07. 31 全文 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
12. 01. 2005

国際調査報告の発送日
01. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
吉住 和之
4H 9165
電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 41-19195 B (ヨット・エル・ガイギー・アクチエ ンゲゼルシャフト) 1966. 11. 07 全文 (ファミリーな し)	1-11